## ⑱ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平4-59255

@Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)2月26日

B 41 J 2/06

9012-2C B 41 J 3/04

103 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

◎発明の名称 均一な液滴の形成方法

②特 願 平2-171763

❷出 顧 平2(1990)6月28日

 ②発 明 者 佐 藤 正 之 群馬県前橋市若宮町2-9-12

 ②発 明 者 定 方 正 殺 群馬県前橋市小相木町1-3-10

 ②発 明 者 古 川 純 群馬県桐生市菱町黒川字中里 2 - 264 - 30

 ②発 明 者 江 口 民 行 兵庫県神戸市北区甲学台 5 丁 日 14 - 5

 図発 明 者
 江 口
 民 行
 兵庫県神戸市北区甲栄台 5 丁目 14 — 5

 図出 類 人
 佐 藤
 正 之
 群馬県前橋市若宮町 2 — 9 — 12

②出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

四代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外2名

明細

1発明の名称

均一な液滴の形成方法

### 2 特許請求の範囲

1 分散媒中に、液体噴出ノズルと譲液体の通過孔を設けた電気的絶縁板と電極とをこの順に配置し、ノズルと電極の間に一定周期の電圧を加えながらノズルから液体を噴出させることにより、液電圧の周期と同期した数の均一な液滴を生成させることを特徴とする均一な液滴の形成方法。

## 3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、均一で凝小な径を有する液滴の形成方法に関する。

[従来の技術]

高分子物質の溶液やビニル質合性モノマー溶

被を均一で数小な液滴とし、この液滴をゲル化あるいは重合させてえられる均一で微小な径を有する粒子は、機能性吸替剤や担体として極めて有用なものである。

こうした均一で数小な液滴の形成方法としては、従来より、機械的に一定周期の提助を加える方法(以下、根様式という)、または交流電圧を印加する方法(以下、電気式という)が知られている。

機械式は、気体中あるいは分散媒中にノス周期の機械的な複数を加えてものである(特別的57~102095 号公報、 ちの方法には がいく ないには がいく ないがいく の方法に ない がい にいない とこのが といい にいい とこのが といい にいい ところが といい にゅう ない はない ところが とうない はない ところが とうない はない ところが とうない はない ところが スカは ない ところが スカ は で は 映出 速度を大き

# 特間平4-59255 (2)

摩擦で液柱が破壊されてしまい、一方、気体中に嗅出する方法では気体中に長時間浮遊するため液清同士が合体してしまうという問題があり、 別者ではせいぜい 500 /m、後者でも 200 /m までの液滴しか形成できない。

電気式は、分数媒中に設置したノズルと電極の間に一定周期の高圧交流電圧を印加しながら液体をノズルから噴出させることにより、交流の期と同期した数の液を分散媒中に形成させる方法であり(特別昭58-175688 号公報)の電気式では、ノズルと電極の間に一定周期りるで、がある電場を与散媒中に積出るでは、クズルから分散媒中に積出過れをうることががある。また振動数の安定維持も容易である。

[発明が解決しようとする課題]

このように電気式は数々の点で機械式よりも 優れた方法ではあるが、 液柱の 切断に必要な同 類状態をうるためにはノズルの液体噴出孔を除

ルから液体を噴出させることにより、 該電圧の 関期と同期した数の均一な液滴を生成させる方 法である。

[作用]

本発明の方法を第1~2図に基づいて説明する。第1図は本発明の方法を実施するときに採用しうる分散装置の一実施懸様の概略級断面図であり、第2図は第1図に示す実施懸様において形成される電界を説明するための振略断面図である。

第1図に示す被消形成用分散装置の実施超様のばあい、外壁部分は電気的な絶縁体、たとえばポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂などで作製されている。液液(1)とする液体は薄電性のノズル(2)の前方には電気的色彩板(5)の孔(6)はノズルの噴出孔(3)と同輪を板(5)の孔(6)はノズルの噴出孔(3)と同輪を板(5)の洗りには電極間が絶縁板(5)と平行に配置されており、

本発明はこうした電気式の均一 微小液滴の形成方法の問題点を解消した方法に関するものであり、低電圧で合体防止効果に優れ、かつ使用分散媒の斜瑕が緩和された均一な液滴の形成方法を提供するものである。

[課題を解決するための手段]

本発明の均一な液滴の形成方法は、分散媒中に、液体噴出ノズルと譲液体の通過孔を設けた電気的絶縁板と電極とをこの順に配置し、ノズルと電極間に一定層期の電圧を加えながらノズ

その中央部分に被害などの通過孔(D)が設けられている。そして、ノズル(2)と電極(D)との間には電源例から交流電圧が印加されている。

本発明の方法によれば、均一な数小液滴を低 電圧でかつ液滴の合体を防止しながら形成する ことができる。

また液体および分散媒の通路は絶線板切の孔

(6)のみであり(輸流作用)、孔(6)付近で生成した液滴(1)はその付近に滞留することなく直ちにその流れに乗って孔(6)から遠避けられる。したがって、生成した液滴同士が衝突して合体する確率は大幅に減る(合体防止効果)。

さらに、従来法では電気伝導度の大きな分散 様は使用できなかったのであるが、絶縁板(S)で 分散媒を仕切っているので、絶縁板以降の分散 媒、すなわち被補の生成に関与しない分散媒に ついては電気的性質による制限は不要となり、 合体防止に有効な分散媒の使用が可能となる。

以上に本発明の方法の基本的な競様および作用効果を述べたが、その他の態様や作用効果は 以下に示す実施例で明らかにする。

#### [実施例]

本発明に好通に使用される液滴形成用の液体は、高分子物質の溶液またはピニル重合性モノマーを含む液体である。これらの液体を本発明の方法によって均一な液滴に分散させたのち、液体が高分子物質の溶液のばあいには加熱によ

ばポリピニルアルコール、ポリーァーメチルーl ーグルタメート、メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体などがあげられる。スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/クロルメチル化スチレン共重合体のように架構とイオン交換搭を導入することができるポリマーはイオン交換搭配の母材としても有用である。

これらの高分子物質は疎水性または親水性の 溶剤に溶解して本発明に使用される。 政治剤に は、 後述する分散媒と非相溶性もしくは貧相溶 性の液体が選ばれる。

天然高分子物質およびその誘導体の溶剤は、 高分子学会高分子実験学編集委員会編、「天然 高分子」 (1984)共立出版 神発行、あるいは SANUEL M.HUDSON and JOHN A.CUCULO 、Journal of macromolecular Science-Reviews in Macro-molecular Chemistry and Physics 、 C18 (1)、1-82頁、1980などを参照して選ぶこと ができる。また、合成高分子物質の溶剤は、 りこの液滴中の溶剤を揮発させるか、冷却によいてゲル化させるか、もしくはこの分散液にが ル化促進剤を添加することによって液 積を 固させ、また液体がピニル重合性モノマ とによな な体のばあいにはそれを重合させることによな で、これらの液滴から切して 全をした 投 能性吸 者剤や担体として有用である。

まず、高分子物質の溶液を使用するばあいに ついてさらに詳しく説明する。

この高分子物質には、一般に溶剤に可溶な任意のものが使用できるので、利用目的に適したものを選べばよい。 故高分子物質は、天然高分子物質であってもよく、合成高分子物質であってもよい。

天然高分子物質の例としては、たとえばセルロース、アガロース、カラゲーナン、アルギン 酸塩、絹フィブロイン、コラーゲン、キチンなどの天然高分子物質やそれらの誘導体があげられる。また、合成高分子物質としては、たとえ

J.Brandrup、Polymer Handbook、2nd edition 、 John Viley and Sons Inc.、1975などを参考に して選ぶことができる。

疎水性の溶剤としては、たとえば塩化メチレ ン、クロロホルム、ジクロロエタンなどの塩素 化炭化水素を単独または2種以上混合して通常 用いられる。これらの溶剤に凝固促進剤として 少量のメタノール、エタノールなどの低級アル コールを添加することができる。さらに、ポリ マー粒子を多孔質にするために炭素数が4~12 の脂肪族アルコールを加えることもできる。規 水性の溶剤としては、たとえば水、アセトン、 テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホ ルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチル スルホキシド、N-メチル-2- ピロリドンなどの 水溶性溶剤が通常用いられる。これらに凝固促 進のため、またはポリマー粒子を多孔質にする ために水溶性低級アルコール、水溶性多価アル コール、無機塩類などを加えることもできる。

高分子物質の治液の粘度は、50cps 以下、好

# **港周平4-59255 (4)**

ましくは20cps 以下である。粘度が50cps よりも大きくなると交流電圧と同期した液滴にはなりにくい。また、この溶液の電気伝導度にはとくに制限はない。

本発明において、前記の高分子物質の溶液を、ノズルから玻溶剤と非相溶性ないし貧相溶性の分散媒中に噴出させることにより、液滴が形成される。

れてはいないが、おそらく電気伝導度が大きすぎると絶縁板の孔付近の電界の収束部分における電気的緊張力が生じにくくなるためであろうと思われる。また、電気伝導度が小さく、誘電中も小さいばあいには絶縁板の孔付近への電界の収束度合が小さくなるためであろうと思われる。

同期状態をうるための電圧は、分散媒の電気 伝導度が比較的大きいばあいは数ポルトから数 百ポルトの間であるが、電気伝導度の小さい分 散媒のばあい100 ポルト前後から数千ポルトの 間である。なお、従来の電気式によれば前者の ばあい数百ポルト以上必要であり、後者のばあ いは数千ポルト以上必要としていた。

本発明では、液体の噴出が分散媒中で行なわれるため、気体中で液滴を形成する方法のようにあとから噴出した液滴と合体して粒径が大きくなったり、液滴がノズルや電極に付着することがほとんど生じなくなる。また、液滴が電圧の周期的変化により形成され、機械的振動によ

四塩化炭素、1.1.2.2.- テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系裕剤などが用いられる。これらにはW/O型の分散液ができるようにHLB(Hydrophilic-lipophilic-Balance)(堀口 博、"新界面活性剤"、68~70頁、三共出版#発行、1981参照)が3~7の界面活性剤、たとえばグリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、ソルビタンモノオレエートなどが0.5~5%添加される。

分散線の粘度は50cps 以下が好ましく、20cps がさらに好ましく、5cps以下がとくに好ましい。粘度が大きくなるとノズルから高流速で液体を噴出させたとき粘性抵抗によって噴流が破壊され均一な液液ができにくくなる傾向があ

分数媒の電気伝導度は10<sup>-10</sup> ~100 μs/cm、 さらには10<sup>-7</sup> ~10μs/cmであるのが好ましい。 また、液滴形成用液体と分数媒との誘電率の差 が大きすぎても小さすぎても均一な液滴はでき にくくなる傾向がある。その理由は充分解明さ

らないため、噴出速度をそれほど大きくしなく ても粒径を小さくすることができ、騒音の問題 がなく、しかも周期が安定しているので被消の 粒径が安定する。

つぎに本発明の被補形成方法を第1~3図に、 従って具体的に説明する。第3図は本発明の方 法に使用可能な別の分散装置の電界の状態を示す概略新面図である。なお第1~3図中の「SSSS」 部分は導電性の材料であることを示し、「SESSSIOの 部分は絶練材料であることを示す。第2~3図 中の曲線は電気力線が絶線板(3)の孔(6)で収束している状態を示す。

第1図に示すように、液滴形成用分散装置に、高分子物質の溶液は矢印で示すように一定流量で送り込まれ、ノズル(2)の嗅出孔(3)から絶縁板(5)の孔(6)に向って噴出される。第1図に示す実施競様では、ノズル(2)は金属などの帯電性のものであるが、第3図に示すようにノズル孔(3)灯辺を絶縁性として他の部分を帯電性のものにしてもよい。これらのノズルには世来の方法のよ

うな絶縁被験は一切施こされていない。図面に 例示する装置では単孔のノズルが使用されてい るが、多孔ノズルを使用することももちろん可 能である。ノズルの孔(3)の口径は通常20~250 mであるが、250 m以下の比較的粒径の小さい 被酒を形成するためには口径を200 畑以下とす るのが好ましく、ノズルの目詰りを避けるため には80 画以上が好ましい。 絶縁板(5)の孔(6)の径 はノズルの口径の2~100 倍が好ましい。絶縁 板に孔を設けるのは電界を集中するためであり、 100 倍を超えるのは好ましくない。しかしなが ら、小さすぎると必要以上に高い組み立て精度 が要求されたり、絶縁板に大きな圧力が加わる などの問題が生じるため2倍以上が好ましい。 また、ノズル(2)と絶縁板(5)の間隔は50㎞~10㎜ が好ましい。この間隔が50㎞未満であると従来 の方法と同じように絶象板の孔(6)の近傍のノズ ル部分に電界が集中して腐食が生じることがあ る。また、ノズルから噴出する液体を同伴した 分散媒の流れが不均一になるおそれがある。し

かし、この間隔が10mmを超えると液滴が形成される位置で電界が集中されないことになり、均一な液液ができない。

電極 (1) は、第1図に示すように、たとえばステンレススチールなどの金属製とし、ノズルから 10~50 mm 程度の距離に設置してもよいし、第2図に示すように分散装置の絶縁板(5) 以降の外壁を導電性材料とし、それを電極 (2) として用い

てもよい。第1図の電極(11)には分散槽(10)内で形成された液清が通過する直径10~20mm 程度の孔(13)が開いている。電極(11)は一定の周期で変化する電圧を与える電源(44)を介してノズル(2)と接続されている。電極を通過した均一な液滴の分散液には、通常、削起したような液滴を高分子物質の粒子に変える処理(図示されていない)がさらに加えられる。

ノズルからの液滴の吐出量はレイノルズ数に 換算したとき10~1000の範囲であることが好ま しく、さらに好ましくは20~500 である。レイ ノルズ数が10以下では液滴の生成量が少なくな り、一方1000を超えると同期状態に達する交流 の周期が数10XHz を超え、安定した状態を維持 することが難しくなる。

本発明が従来の方法に対して著しく優れた点は、とくに同期状態がえられる最小電圧が従来の方法に比べてはるかに小さいことである。前記したように従来の方法では最低でも数百ポルト以上の電圧が必要であり、しかも電界が絶景

被覆の施されていないノズルの孔部分に集中するためにこの部分が腐食されやすかったが、スポリの方法では数ポルトでなけでなどができない。 制限がないので広くするためにこの部分が腐食するということがない。 を数百ポルト以上加えたばあいでもノズルあるいは電極の腐食は生じない。

本発明の方法では従来の電気式で必要とされる高電圧では均一な液溶が形成されにくくなる。その理由は必ずしも明白ではないが、液柱の自動振動と絶縁板の孔(6)に電界が集中する効果の相乗作用によると考えられる。 実際に液滴はこの孔(6)の付近で形成される。

一定の周期で変化する電圧には、通常の交流 電圧を使用することもできるが、半波整流波形 の電圧もしくはパルス状の電圧のほうが周波数、 電圧ともに同期範囲が広く、好ましい。適用可能な電圧は液体、分数様の種類によって異なる

## 特閒平4-59255 (6)

が通常3~2000ボルト、好ましくは5~500 ボルト、振動数は通常0.8 ~20KHz 、好ましくは0.5 ~10KHz である。

分散媒の流量は分散液中の液滴の濃度が5容量%以下になるようにするのが好ましく、さらに好ましくは3容量%以下である。このような流量で分散媒を流すことにより管極のまわりに液滴が滞留して液滴同士の再結合や電極への付着が生じることがなく、液滴が液滴生成域から分散媒で流し去られる。

以上のようにしてえられた均一な液準は通常 前記したような追加処理が加えられ、完全に顧 固した粒子に変えられる。

つぎに、液体として高分子物質の溶液ではなく、ビニル重合性モノマー液を使用したばあい について説明する。 ---

このばあいには、前記と同様にして分散集中に均一な液滴として分散された重合性モノマーは公知の懸濁重合法よって重合性させて均一なポリマー粒子とされる。分散液はO/W型、W

ビニルベンゼン、クロルメチル化スチレンージービニルベンゼン、スチレンー無水マレイン酸ージピニルベンゼン、メタクリル酸メチルージピングリコールジメタクレートなどの超される合動を付け、 紫外線あるいは熱を加えることによって、あらかじめ少量添加した重合開始剤、たとえば過酸化ンゾイル、アゾビスイソブチョとによって行なわれる。

朝水性モノマーの具体例としては、たとえばアクリルアミド、種々のアルキルアクリルアミド、種々のアルキルアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル散、ピニルスルホン酸、N-ピニルピロリドンなどがあげられる。これらのポリマーは水溶性であるので通常架構剤と共重合して不溶化する。架構剤には、たとえばメチレンピスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどがある。さらに重合開始剤として、たと

/ O 型いずれでもよいためモノマーは親水性でもまい。またビニル重合性モノマーは単独で用いてもよいし2種類以上併用してもよい。このようなモノマーからなるビニル重合性モノマー液には、えられるポリマー粒子の構造を調整するために非反応性の希釈剤を加えてもよい。希釈剤の具体例としては、たとえばベンゼン、ジエチルベンゼン、キシレン、トルエンなど、炭素数が5~12の脂肪族低級アルコールなどがあげられる。

前記疎水性モノマーの具体側としては、たとえばスチレン、エチルスチレン、クロルメチル 化スチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸 メチル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、 酢酸ピニルなどのモノビニルモノマー、ジピニ ルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレー ト、フタル酸ジアリルなどのポリピニルモノマー これらのうちで、スチレン-ジ

えば親水性の過硫酸アンモニウムなどが添加される。

前記モノマー液の粘度は、前記の高分子物質の溶液と同様に50cps 以下、好ましくは20cps 以下である。また、この液の電気伝導度にはとくに制限はない。

これらのモノマー液の分散媒としては、疎水性モノマーを用いるばあい、前記高分子物質を含む溶液の分散媒と同じように通常ゼラチン、メチルセルロース、ポリピニルアルコールなどの非イオン性の界面活性剤を0.2 ~ 5%程度添加した水溶液が用いられる。

また、親水性モノマーのばあいには、分散媒としてたとえばトルエン、キシレン、テトラリン、リグロイン、流動パラフィンなどの炭化水素系溶剤、四塩化炭素、トリクロロエチレン、1・1・2・2・- トラクロロエチレン、クロルペンゼンなどのハロゲン化物、ひまし油、綿実油などの値物油、シリコーンオイルなどが用いられる。これらにELB 値が3~6の界面活性剤、たとえ

ばソルビタンモノオレエート、グリセロールモ ・ノスチアレートなどが0.5 ~5 % 添加される。

このモノマー液および分散媒を使用し、前記と同様にして数~数千ポルトの一定周期で変化する電圧の周期と同期して液液が形成される。

このようにして分散媒中に懸測させた均一なモノマー液滴は、通常さらに加熱や紫外線照射によって重合させることにより、種々の目的の均一なポリマー粒子とすることができる。使用目的によってはさらに親水性基、イオン交換基、抗体などの生理活性物質などを導入する処理が加えられる。

以上に説明したように、本発明の方法によれば、液滴径が20~250 畑の数小な均一満を従来の方法に比べてはるかに低い電圧を用いて安定してうることができる。

つぎに本発明の方法を実施例によってさらに 具体的に説明する。実施例では液滴とその分散 蝶の組み合わせとして水と灯油を用いているが、 もちろん前記した種々の組み合わせが可能であ

な被補が生成しているかどうかは、透明容器の外部からストロポスコープを点載させながら観察して確認した。また、実験はすべて室温で行なった。

灯油を1.8 × 10<sup>-3</sup> ml/minでノズルに送った。また、蒸留水をその入口(7)からノズルと発尿がの間に4.2 ml/minで送った。交流電源側の交流間期を700Hz に設定し、印加電圧を徐々に上げていくと、5.2 ボルトに連したときに同期状ではり、直径180 mnの均一な液清が連続してよらに電圧を上げていき400 ボルトに達したときに1 周期の間に大小二つの液清が生成しはじめ、この電圧以上では均一な液滴の形成は不可能となった。

#### 実施例 2

口径が50 pmのノズルに変えたほかは、実施例 1 と同じ装置を使用して灯油の液滴を作製した。 灯油、黒智水の流量をそれぞれ 7×10-2 ml/m inおよび4.2 ml/minとした。交流周期を4000H2 る。·

#### 実施例1

被補用の液体(分散相)として非イオン性界面活性剤を4% 添加した灯油(室温での粘度は1 cps 未満、電気伝導度は 2×10-9 s/cm)を用い、分散媒として蒸留水(電気伝導度は4.8 ×10-6 s/cm)を用い、第1図に示す装置により以下の条件で均一な灯油の液補の水懸濁液を製造した。

ノズル(2)には口径が100 mの孔(3)を有するステンレススチール板を使用した。このリズルには、前記時期 58-175868 号公親に記載されてステンレススチール製電極(1)には直径10mのたた。ステンレススチール製電極(1)には直径400 mのの形がた。カール製電極の間に直径400 mのの形がたり、カールを開けた。ノズル(2)と電極(1)の間には200 mのボリテトラフルオーとに乗板(5)の間隔は200 mのボリテトラフルオーとを乗板(5)の間隔は200 mのボリテトラフルと発機(5)の間隔は200 mのボリテトラフルを開放(5)の間隔は200 mのボリテトラフルを開放(5)の間隔は200 mのボリテトラフルを開放(5)の間隔は200 mので変に固定した。均には10mmとした。これらを第1回によりにある。均には10mmとした。均には10mmとした。方には10mmとした。均には10mmとした。均には10mmとした。均には10mmとした。方には10mmとした。方に10mmとした。方に10mmとした。方に10mmとに10mmの孔(3)を使用した。方に10mmの孔(3)を使用した。方に10mmの孔(3)を使用した。方に10mmの孔(3)を使用した。この孔(3)を使用した。10mmの孔(3)を使用した。10

に設定し、印加電圧を徐々に上げた。 5.8 ボルトに達すると同期状態になり 1 周期に 1 個の均一な液滴(直径 82 mm)が連続して形成された。さらに電圧を上げると 540 ボルトで大小混ざり合った液滴が生じ、それ以上の電圧では均一な液滴の形成が不可能になった。

### 実施例3

実施例1で用いた装置を用い、灯油を分散線とし蒸留水の液滴を生成するべく、以下の条件で行なった。

水、灯油の流量をそれぞれ 8.2 × 10-1 ml /a ln および 8.8 ml /minとした。交流周期を 1100 Hz に設定し、印加電圧を徐々に上げると、 130 ポルトで同期状態に達し、 2000ポルトで同期状態が壊れた。 生成した均一な液滴の直径は 210 /m であった。

## [発明の効果]

本発明の方法では従来の方法に比べて極めて 低い電圧で同期状態がえられるので、ノズルの 腐食が生じず、また液液のノズルや電極への付

# 特閒平4-59255 (8)

着がなく、 均一で 微少な 液滴を 長時間 安定して 製造することができる。

## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法に用いる分散装置の一 実施態様の機略縦断面図、第2図は第1図に示 す実施態様の電界の状態を示す機略断面図、第 3図は本発明の方法に用いる分散装置の別の実 施競様における電界の状態を示す機略断面図で ある。

## (図面の主要符号)

(1): 被害

(2): ノズル

(4):分散媒

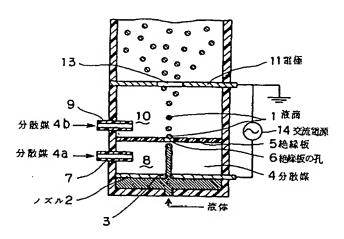
(5): 艳緑板

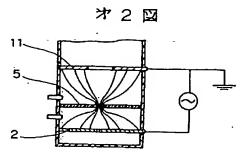
(6): 絶縁板の孔

00 、02) : 考基

(4):交流電源

# 才 1 図





# 才 3 図

